

[print](#) | [export](#)

Publication number: JP2002190323 A2
Publication country: JAPAN
Publication type: APPLICATION
Publication date: 20020705
Application number: JP20000390909
Application date: 20001222
Priority: JP20000390909 20001222 ;
Assignee^{std}: FUJII PHOTO FILM CO LTD ;
Inventor^{std}: WARIISHI KOJI ;
International class¹⁻⁷: H01M10/40 ; C08K3/00 ; C08K5/00 ; C08L101/02 ; H01B1/06 ;
International class⁸: C08K3/00 20060101 I C ; C08K3/00 20060101 I A ; C08K5/00 20060101 I C ; C08K5/00 20060101 I A ; C08L101/00 20060101 I C ; C08L101/02 20060101 I A ; H01B1/06 20060101 I C ; H01B1/06 20060101 I A ; H01B1/12 20060101 I C ; H01B1/12 20060101 I A ; H01M4/02 20060101 N C ; H01M4/02 20060101 N A ; H01M4/48 20060101 N C ; H01M4/48 20060101 N A ; H01M4/58 20060101 N C ; H01M4/58 20060101 N A ; H01M6/00 20060101 I C ; H01M6/22 20060101 I A ; H01M10/36 20060101 I C ; H01M10/40 20060101 I A ;
European class: H01M10/0565 ; H01B1/12F ; H01M10/0566 ; T01M4/02U1 ; T01M4/58D ; T01M300/00B8C ; T01M4/485 ; T01M10/0525 ;
Title: ELECTROLYTE COMPOSITION AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL
Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide both an easily-preparable electrolyte composite with an outstanding charge-transfer capability and a nonaqueous electrolyte secondary cell, demonstrating its own best cell performance by using this electrolyte composition which will not to leak or be exhausted. SOLUTION: The electrolyte composition contains a specific-structured molten salt, a polymer produced by reacting an electrophile, having at least two unsaturated bonds polarized by an electron-attracting group with a nucleophile, having plural nucleophilic group, and a metal salt containing ions of a metal element belonging to IA group or IIA group.

Cited by: EP1548868 A1 ; WO05027157 A2 ;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-190323

(P2002-190323A)

(43) 公開日 平成14年7月5日 (2002.7.5)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チート (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 G 3 0 1
5/00		5/00	5 H 0 2 9
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-390909 (P2000-390909)	(71) 出願人	000003201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中郡210番地
(22) 出願日	平成12年12月22日 (2000. 12. 22)	(72) 発明者	割石 幸司 神奈川県南足柄市中郡210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74) 代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質組成物及び非水電解質二次電池

(57) 【要約】

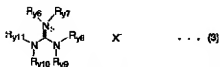
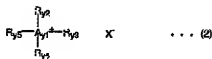
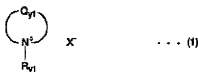
【課題】 電荷輸送能に優れ、容易に調製可能な電解質組成物、及びこの電解質組成物を用いたために優れた電池性能を示し、電解質組成物が漏洩又は枯渇することのない非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の電解質組成物は、特定の構造を有する溶媒塩、電子求引基により分極した不飽和結合を少なくとも2つ有する求電子剤を複数の求核基を有する求核剤と反応させて得られる重合体、及びIIA族又はIIA族に属する金属元素のイオンを含む金属塩を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)～(3)のいずれかにより表される溶融塩、電子求引基により分極した不飽和結合を少なくとも2つ有する求電子剤を複数の求核基を有する求核剤と反応させて得られる重合体、及びIIA族又はIIA族に属する金属元素のイオンを含む金属塩を含有することを特徴とする電解質組成物。

【化1】



一般式(1)～(3)中、 Q_{11} は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成する原子団を表し、 A_{11} は窒素原子又はリン原子を表し、 $R_{11} \sim R_{111}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基、或いは置換又は無置換のアルケニル基を表し、 X はアニオンを表す。一般式(2)中の $R_{12} \sim R_{10}$ のうち2つ以上が互いに連結して A_{11} を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(3)中の $R_{16} \sim R_{20}$ のうち2つ以上が互いに連結して環を形成してもよい。

【請求項2】 請求項1に記載の電解質組成物において、前記 Q_{11} が炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる原子により構成されることを特徴とする電解質組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の電解質組成物において、前記 Q_{11} が形成する芳香族カチオンがイミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンであることを特徴とする電解質組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の電解質組成物において、前記電子求引基がスルホニル基、シアノ基又はカルボニル基であることを特徴とする電解質組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の電解質組成物において、前記求核基が $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-S$ 、 $-SO_3H$ 及び $-SO_2$ のいずれかであることを特徴とする電解質組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の電解質

組成物を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、帯電防止剤や電気化学素子用材料として好適に利用できる電解質組成物、及びそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から電池、キャパシター、センサ等、表示素子、記録素子等の電気化学素子に用いる電解質として、電解質塩を溶媒に溶解した液状電解質組成物が用いられてきた。しかしながら、このような液状電解質組成物を用いた電気化学素子においては、長期間の使用又は保存の間に該組成物が漏洩又は枯渇することがあり、信頼性に欠ける。

【0003】 近年、電解質を固体化して上記のような漏洩及び枯渇を防ぎ、素子の信頼性を向上することを鑑みて、固体電解質組成物に関する研究開発が活発に行われている。電解質を固体化する方法として、液状電解質組成物をポリマーマトリックスに浸漬させ、いわゆるゲル電解質組成物を得る方法が知られている(R. Koksang et al., Solid State Ionics, 69, 320 (1994)等)。この方法は電解質塩の電荷輸送能をあまり損なうことなく固体化する手段として有用であるが、溶媒の揮発を完全に抑止することはできていない。また、揮発性が低い室温溶融塩中で(メタ)アクリレート等のモノマーをラジカル重合させて得られる、いわゆるPolymer-in-salt型固体電解質組成物が提案されている。しかしながら、この組成物を用いた二次電池は電池性能が不十分であり、更にこの電解質組成物を調製する際には重合開始剤や光源等のラジカル発生装置が必要であり、操作が煩雑である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、電荷輸送能(イオン伝導性)に優れ、容易に調製可能な電解質組成物、及びこの電解質組成物を用いたために優れた電池性能を示し、電解質組成物が漏洩又は枯渇することのない非水電解質二次電池を提供することである。

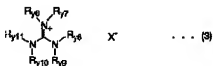
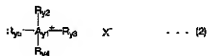
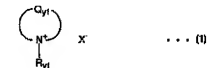
【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、分極した不飽和結合を少なくとも2つ有する求電子剤と複数の求核基を有する求核剤とを溶融塩中で反応させることにより、優れた電荷輸送能を示す電解質組成物が容易に得られ、この固体電解質組成物を用いた非水電解質二次電池は優れた電池性能を示すことを見出し、本発明に想到した。

【0006】 即ち、本発明の電解質組成物は下記一般式(1)～(3)のいずれかにより表される溶融塩、電子求引基により分極した不飽和結合を少なくとも2つ有する求電子剤を複数の求核基を有する求核剤と反応させて得られ

る重合体、及びIA族又はIIA族に属する金属元素のイオンを含む金属塩を含有することを特徴とする。

【化2】



一般式(1)~(3)中、 Q_{n1} は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成する原子団を表し、 A_{z1} は窒素原子又はリン原子を表し、 $R_{y1} \sim R_{y11}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基、或いは置換又は無置換のアルケニル基を表し、 X^{\cdot} はアニオンを表す。一般式(2)中の $R_{y3} \sim R_{y5}$ のうち2つ以上が互いに連結して A_{z1} を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(3)中の $R_{y6} \sim R_{y11}$ のうち2つ以上が互いに連結して環を形成してもよい。

【0007】本発明の非水電解質二次電池は上記本発明の電解質組成物を含有することを特徴とする。

【0008】本発明の電解質組成物及び非水電解質二次電池においては、下記条件を満たすことにより一層優れた電荷輸送能及び電池性能が得られる。

- (1)一般式(1)~(3)のいずれかにより表される溶融塩の融点は100℃以下であるのが好ましい。
- (2) Q_{n1} は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる原子により構成されるのが好ましい。
- (3) Q_{n1} が形成する芳香族カチオンはイミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンであるのが特に好ましい。
- (4)上記電極求引基はスルホニル基、シアノ基又はカルボニル基であるのが好ましい。
- (5)上記求核基は求核基は $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-S^{\cdot}$ 、 $-SO_2H$ 及び $-SO_2^{\cdot}$ のいずれかであるのが好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】(1)電解質組成物

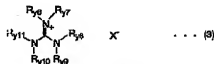
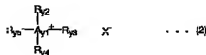
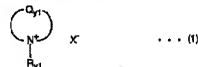
本発明の電解質組成物は化学反応、金属メッキ等の反応溶媒、CCD(電荷結合素子)カメラ、種々の光電変換素子、電池等に用いることができ、リチウム二次電池等の

非水電解質二次電池に特に好ましく用いることができる。以下、本発明の電解質組成物の各構成成分について詳述する。

【0010】(A)溶融塩

本発明の電解質組成物は下記一般式(1)~(3)：

【化3】



のいずれかにより表される溶融塩を含有する。この溶融塩は常温(25℃付近)で液体である塩、いわゆる室温溶融塩であるのが好ましい。本発明で用いる溶融塩の融点は100℃以下であるのが好ましく、80℃以下であるのがより好ましく、60℃以下であるのが特に好ましい。

【0011】一般式(1)~(3)により表される溶融塩は溶媒をほとんど用いずに電解質として使用できることが多く、単独で電解質として使用できる場合も多い。常温で固体であっても少量の溶媒や添加剤等を加えて液状とし、電解質として使用できる。また何も添加しなくても、加熱溶解して電極上に浸透させる方法、低沸点溶媒(メタノール、アセトニトリル、塩化メチレン等)等を用いて電極上に浸透させ、その後溶媒を加熱により除去する方法等により電池に組み込むことが可能である。

【0012】一般式(1)中、 Q_{n1} は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成する原子団を表し、 R_{y1} は置換又は無置換のアルキル基、或いは置換又は無置換のアルケニル基を表す。 Q_{n1} は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる原子により構成されるのが好ましい。 Q_{n1} が形成する5員環はオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、チアゾール環、トリアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、イミダゾール環であるのが特に好ましい。 Q_{n1} が形成する6員環はピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのが特

に好ましい。

【0013】一般式(2)中、 A_{71} は置換原子又はリソ原子を表し、 $R_{72} \sim R_{75}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基、或いは置換又は無置換のアルケニル基を表す。 $R_{72} \sim R_{75}$ のうち2つ以上が互いに連結して A_{71} を含む非芳香族環を形成してもよい。形成する非芳香族環は5～8員環であるのが好ましく、5～6員環であるのが好ましい。

【0014】一般式(3)中、 $R_{76} \sim R_{711}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基、或いは置換又は無置換のアルケニル基を表す。 $R_{76} \sim R_{711}$ のうち2つ以上が互いに連結して環を形成してもよい。形成する環は5～8員環であるのが好ましく、5～6員環であるのが好ましい。

【0015】一般式(1)～(3)中の $R_{71} \sim R_{711}$ が置換又は無置換のアルキル基である場合、該アルキル基は好ましくは炭素原子数1～24であり、直鎖状であっても分岐鎖状であっても、また環状であってもよく、例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ヘオクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。一般式(1)～(3)中の $R_{71} \sim R_{711}$ が置換又は無置換のアルケニル基である場合、該アルケニル基は好ましくは炭素原子数2～24であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例としてはビニル基、アリル基等が挙げられる。 $R_{71} \sim R_{711}$ はそれぞれ独立に、好ましくは炭素原子数2～12のアルキル基又は炭素原子数2～18のアルケニル基であり、より好ましくは炭素原子数2～6のアルキル基である。

【0016】上記 O_{71} 及び $R_{71} \sim R_{711}$ は置換基を有していてもよい。この置換基の好ましい例としては、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、オクチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アルケニル基(ビニル基、アリル基、1-プロペニル基等)、アリール基(フェニル基、メトキシフェニル基、トルイル基等)、置換又は無置換のシリル基(トリメチルシリル基、ヒパチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、 $-(Si(C_6H_5)_2)_n-Si(C_6H_5)_3$ 等)、シリルオキシ基(トリメチルシリルオキシ基、ヒパチルジメチルシリルオキシ基、トリエトキシシリルオキシ基等)、アルコキシ基(メトキシ

基、エトキシ基、 $-(OCH_2CH_2)_n-OC_6H_5$ 、 $-(OCH_2CH_2)_n-OC_6H_5$ 等)、アリールオキシ基(フェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシロキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミノ基(無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、グアニジノ基、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等)、シアノ基、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フランニル基等)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)等が挙げられる。なお、上記nはそれぞれ1～20の整数を表す。







【0017】一般式(1)～(3)のいずれかにより表される溶融塩は、 O_{71} 及び $R_{71} \sim R_{711}$ のいずれかを通じて多量体を形成してもよい。形成する多量体は2～4量体であるのが好ましく、2量体であるのが好ましい。

【0018】一般式(1)～(3)中、X⁻はアニオンを表す。X⁻の好ましい例としてはハロゲン化物イオン(I⁻、Cl⁻、Br⁻等)、SCN⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、SbF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、Ph₃P⁺、(C₆H₅O)₂P⁺、(CF₃SO₂)₂P⁺、CF₃COO⁻、CF₃SO₃⁻、C₆F₅SO₃⁻等が挙げられる。X⁻はSCN⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、SbF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂P⁺、(CF₃SO₂)₃C⁺又はCF₃SO₃⁻であるのが好ましい。

【0019】上記一般式(1)～(3)のいずれかにより表される溶融塩は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。該溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、70質量%以上であるのが好ましい。本発明で用いる溶融塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

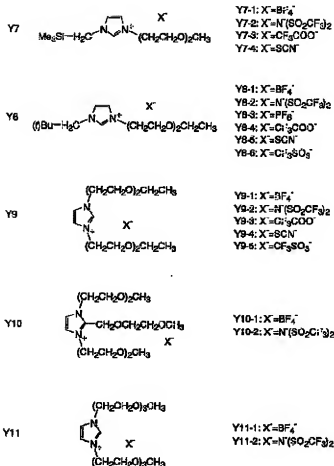
【0020】

【化4】

Y1		Y1-1: X ⁻ =B ₄ ⁻ Y1-2: X ⁻ =N(SO ₂ CF ₃) ₂ Y1-3: X ⁻ =PF ₆ ⁻
Y2		Y2-1: X ⁻ =BF ₄ ⁻ Y2-2: X ⁻ =N(SO ₂ CF ₃) ₂ Y2-3: X ⁻ =CF ₃ COO ⁻ Y2-4: X ⁻ =SCN ⁻ Y2-5: X ⁻ =CF ₃ SO ₃ ⁻
Y3		Y3-1: X ⁻ =BF ₄ ⁻ Y3-2: X ⁻ =N(SO ₂ CF ₃) ₂
Y4		Y4-1: X ⁻ =B ₄ ⁻ Y4-2: X ⁻ =N(SO ₂ CF ₃) ₂
Y5		Y5-1: X ⁻ =PF ₆ ⁻ Y5-2: X ⁻ =N(SO ₂ CF ₃) ₂
Y6		Y6-1: X ⁻ =PF ₆ ⁻ Y6-2: X ⁻ =N(SO ₂ CF ₃) ₂ Y6-3: X ⁻ =CF ₃ COO ⁻ Y6-4: X ⁻ =SCN ⁻ Y6-5: X ⁻ =CF ₃ SO ₃ ⁻

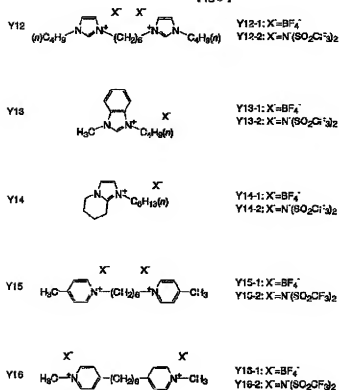
【0021】

【化5】



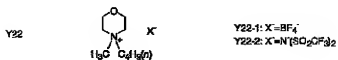
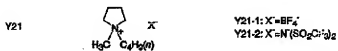
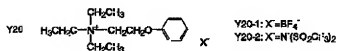
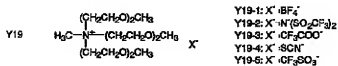
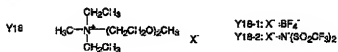
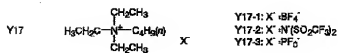
[0022]

[化6]



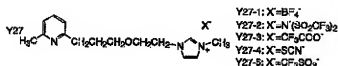
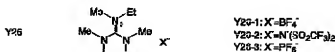
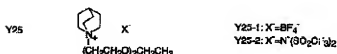
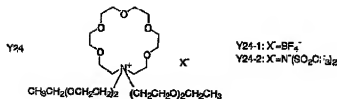
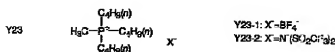
[0023]

【化7】



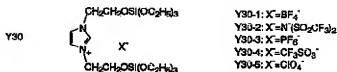
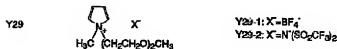
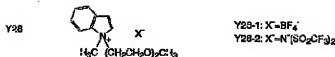
[0024]

【化8】



[0025]

【化9】



【0026】(B)重合体

本発明の電解質組成物は、分極した不飽和結合を少なくとも2つ有する求電子剤を、複数の求核基を有する求核剤と反応させて得られる重合体を含有する。即ち、本発明においては、従来のラジカル重合した架橋重合体ではなく、分極した不飽和結合に求核剤が付加するマイケル型の反応によって容易に得られる架橋重合体を用いる。

以下、(i)求電子剤、(ii)求核剤、及び(iii)重合体の調

製について詳述する。

【0027】(i)求電子剤

本発明で用いる求電子剤は、電子求引基により分極した不飽和結合を少なくとも2つ有する。一分子中の不飽和結合の数は2～10個とするのが好ましく、2～6個とするのがより好ましい。不飽和結合は二重結合であっても三重結合であってもよい。

【0028】電子求引基はスルホニル基、シアノ基、カ

ルボニル基、イミノ基、チオカルボニル基、スルフィニル基等であってよく、スルホニル基、シアノ基又はカルボニル基であるのが好ましい。電子求引基は互いに同じでも異なってもよい。本発明で用いる求電子剤の具

体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】

【化10】

1-1



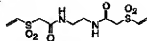
1-2



1-3



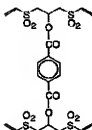
1-4



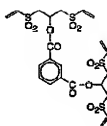
1-5



1-6

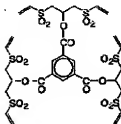


1-7



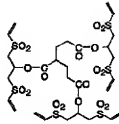
【0030】

1-8

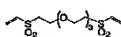


【化11】

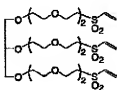
1-9



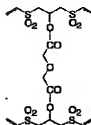
1-10



1-11

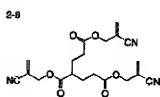
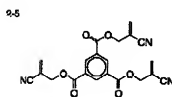
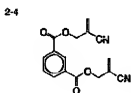
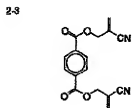
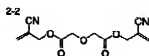
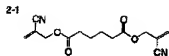


1-12



【0031】

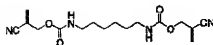
【化12】



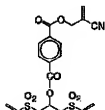
【0032】

【化13】

2-7



2-8



2-9



2-10



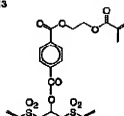
2-11



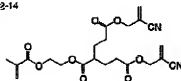
2-12



2-13



2-14



【0033】(ii) 求核剤

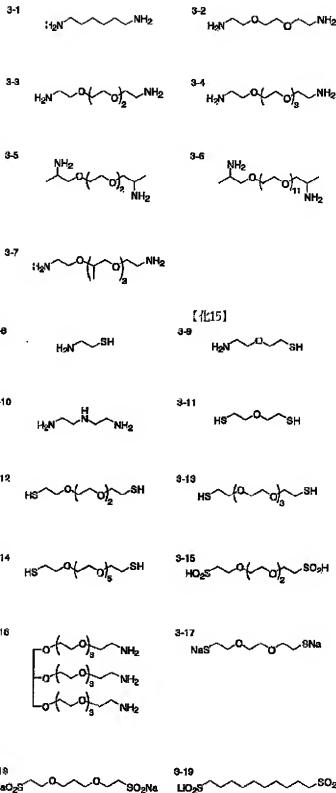
本発明で用いる求核剤は複数の求核基を有する。一分子中の該求核基の数は、2～10個とするのが好ましく、2～6個とするのがより好ましい。また、この求核剤の一分子中の求核基数と、上記求電子剤の一分子中の不飽和結合数との総和は5～12個とするのが好ましく、5～10個とするのがより好ましい。

【0034】求核基は、非共有電子対又は負電荷を持ち、他の分子を攻撃し結合を形成する際に2個の結合電

子を提供するものであれば特に限定されない。求核基の例としては、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{S}^-$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2^-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OH}^-$ 等が挙げられる。中でも $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{S}^-$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 及び $-\text{SO}_2^-$ が好ましく、 $-\text{NH}_2$ が特に好ましい。なお、 $-\text{S}^-$ や $-\text{SO}_2^-$ は適当な対イオンを有していてもよい。本発明で用いる求核剤の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

【化14】



【0036】

【化15】

【0037】(iii)重合体の調製

本発明においては、上記一般式(1)～(3)により表される溶融塩中に求電子剤及び求核剤を加え、穏和な条件下で反応させることにより重合体を調製できる。反応系には溶媒や触媒等の添加物を加えてもよい。反応温度及び反

応時間は特に限定されないが、反応温度は好ましくは0～150℃、より好ましくは10～100℃であり、反応時間は好ましくは5分～2日、より好ましくは10分～1日である。

【0038】求電子剤と求核剤との比率は、全求核剤分

子中の求核基数の総計 (nu) の全求電子剤分子中の不飽和結合数の総計 (m) に対する比 (nu/m) が、0.2~5とるように設定するのが好ましい。比 (nu/m) はより好ましくは0.3~2、特に好ましくは0.3~1とする。

【0039】使用する求電子剤と求核剤の総量は、上記一般式(1)~(3)により表される溶融塩に対して好ましくは0.1~80質量%、より好ましくは0.5~50質量%、特に好ましくは1~30質量%とする。

【0040】(C) 金属塩

本発明の電解質組成物は、IA族又はIIA族に属する金属元素のイオンを含む金属塩を含有する。中でもリチウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩が好ましく、リチウム塩がより好ましい。金属塩の具体例としては、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiCF_3CO_2 、 LiSCN 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 NaI 、 NaCF_3SO_3 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KSCN 、 KPF_6 、 KClO_4 、 KAsF_6 等が挙げられる。これらの金属塩は一種単独で使用しても、二種以上を併用してもよい。

【0041】金属塩は、上記一般式(1)~(3)により表される溶融塩に対して、好ましくは0.1~8モル当量、より好ましくは0.3~30モル当量用いる。

【0042】(D) 溶媒

本発明の電解質組成物は溶媒を含有してもよい。溶媒の質量は上記一般式(1)~(3)により表される溶融塩の質量以下とする。溶媒含有量は電解質組成物全体の50質量%以下であるのが好ましく、30質量%以下であるのがより好ましい。保存安定性の観点からは、溶媒を用いないのが好ましい。

【0043】溶媒としては、低粘度であるために電解質組成物のイオン移動度を向上させたり、高誘電率であるために有効キャリア濃度を高めたたりして、優れたイオン伝導性を発現できるものが好ましい。また、耐久性向上の観点からは揮発性が低い溶媒が好ましい。溶媒の常圧(1気圧)における沸点は200℃以上であるのが好ましく、250℃以上であるのがより好ましく、270℃以上であるのが特に好ましい。

【0044】本発明で使用可能な溶媒の具体例としては、カーボネート化合物(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、複素環化合物(3-メチル-2-オキサゾリジノン等)、エーテル化合物(ジオキサン、ジエチルエーテル等)、鎖状エーテル類(エチレンジグリコールジアルキルエーテル、プロピレンジグリコールジアルキルエーテル、ポリエチレンジグリコールジアルキルエーテル)、アルコール類(メタノール、エタノール、エチレンジグリコールモノアルキルエーテル、プロピレンジグリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレンジグリコールモノアルキルエーテル等)、多価アルコール類(エチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、ポリエチレンジグリコ-

ル、ポリプロピレンジグリコール、グリセリン等)、ニトリル化合物(アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等)、エステル類(カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等)、非プロトン性極性溶媒(ジメチルスルホキシド、スルフォラン等)等が挙げられる。中でも、カーボネート化合物、複素環化合物、ニトリル化合物及びエステル類が特に好ましい。これらの溶媒は単独で用いても二種以上を混合して用いてもよい。

【0045】[2] 非水電解質二次電池

本発明の非水電解質二次電池は上記電解質組成物を含有し、優れた電池性能を示すとともに、長期間使用又は保存しても電解質組成物が漏洩又は析出することが殆どない。本発明の非水電解質二次電池の内部構造や製造方法は特に限定されない。

【0046】非水電解質二次電池は電解質組成物を正極、負極、外装材、セパレータ、制御回路等と組み合わせ得ることができる。本発明の非水電解質二次電池の一実施態様として、例えば、本発明の電解質組成物、リチウムを吸蔵/放出する正極活性物質を主体として導電剤、集電体等から構成される正極、負極にリチウムを吸蔵/放出する負極活性物質と導電剤、集電体等から構成される負極、並びに外装材からなるリチウム二次電池が挙げられる。

【0047】本発明の非水電解質二次電池の用途は特に限定されない。例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックリーダー、携帯電話、コードレスフォン機、ページェー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディクリーナー、ポータブルCDプレーヤー、ミニディスクプレーヤー、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯ナビゲーター、ラジオ、バックアップ電源等の電子機器に搭載して使用することができる。また、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器(ペースメーカー、補聴器、肩もみ機等)等にも使用できる。更に、太陽電池を組み合わせて用いることもできる。

【0048】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0049】1. 電解質組成物フィルムを作成

(a) 本発明の電解質組成物からなるフィルムF-1~F-15 2.2gの溶融塩VL-2(0.9gの LiPF_6 を加えて溶解した。これに25℃で0.15gの求電子剤1-6を加え、次いで0.05gの求核剤B-3を加え、攪拌した。得られた混合物においては既に重合反応が開始しているので、これを素早くテフロン(登録商標)板の上にキャストし、該テフロン板

上で2時間静置し重合反応を進行させ、本発明の電解質組成物からなるフィルムF-1を得た。また、溶融塩、重合体原料(求電子剤及び求核剤)及び金属塩の種類と使用量を表1に示すように変更したこと以外はフィルムF-1と同様にして、本発明の電解質組成物からなるフィルムF-2〜F-15を作成した。なお、各フィルムの膜厚は50 μm とした。

【0050】(b)比較用の電解質組成物からなるフィルムF-16及びF-17

3.9gの溶融塩Y6-2にモノマーとして0.2gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 及びHEMAに対して2 mol %のエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA) を加え、更に2.9gの $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ を加えた。これにモノマーに対して2 mol %の重合開始剤ベンゾイルパーオキシドを添加し混合した後、得られた混合物を素早くテフロ

ン板上にキャストし、80°Cで12時間静置して比較用の電解質組成物からなるフィルムF-16を作成した。また、溶融塩を使用せず、代わりに溶媒として3.9gのプロピレンカーボネート (PC) を用い、更に重合体原料及び金属塩の種類と使用量を表1に示すように変更したこと以外はフィルムF-1と同様にして、比較用のフィルムF-17を作成した。

【0051】上記のようにして作成した各フィルムに用いた溶融塩、重合体原料及び金属塩の種類と使用量を表1に示す。また、各フィルムのイオン伝導度も併せて表1に示す。イオン伝導度は25°Cで10万〜0.1Hzで測定したインピーダンスから、コールコールプロットにより求めた。

【0052】

【表1】

電解質組成物 フィルム	溶融塩 (使用量)	重合体原料 (使用量)	金属塩 (使用量)	イオン伝導度 (S/cm)
F-1	Y1-1 (2.2 g)	1-5 (0.15 g), 2-3 (0.05 g)	LiPF_6 (0.9 g)	0.2×10^{-4}
F-2	Y6-1 (2.0 g)	1-5 (0.14 g), 2-3 (0.06 g)	LiPF_6 (0.9 g)	0.1×10^{-4}
F-3	Y6-2 (2.0 g)	1-5 (0.2 g), 2-3 (0.07 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.3×10^{-4}
F-4	Y6-2 (2.0 g)	1-5 (0.16 g), 2-3 (0.06 g)	LiPF_6 (1.5 g)	0.2×10^{-4}
F-5	Y6-2 (2.0 g)	1-5 (0.2 g), 2-3 (0.07 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.2×10^{-4}
F-6	Y6-2 (2.0 g)	1-12 (0.2 g), 3-4 (0.07 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.1×10^{-4}
F-7	Y6-2 (2.0 g)	2-5 (0.15 g), 3-5 (0.05 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.2×10^{-4}
F-8	Y6-2 (2.0 g)	2-6 (0.15 g), 3-5 (0.05 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.2×10^{-4}
F-9	Y6-2 (2.0 g)	2-11 (0.15 g), 3-4 (0.05 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.1×10^{-4}
F-10	Y6-2 (2.0 g)	2-11 (0.15 g), 3-12 (0.05 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.2×10^{-4}
F-11	Y6-2 (2.0 g)	2-11 (0.15 g), 3-12 (0.05 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.2×10^{-4}
F-12	Y6-2 (2.0 g)	1-5 (0.15 g), 3-5 (0.04 g)	HCl (0.04 g) (1.5 g)	0.2×10^{-4}
F-13	Y6-2 (2.0 g)	1-5 (0.25 g), 2-5 (0.05 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.1×10^{-4}
F-14	Y16-2 (4.7 g)	1-5 (0.22 g), 2-3 (0.08 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.2×10^{-4}
F-15	Y6-2 (4.4 g)	1-5 (0.14 g), 2-3 (0.06 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	0.2×10^{-4}
F-16	Y6-2 (2.0 g)	HEMA (0.2 g), EGDMA	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	5.4×10^{-4}
F-17	—	1-5 (0.2 g), 2-3 (0.07 g)	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (2.9 g)	1.2×10^{-4}

【0053】表1より、本発明の電解質組成物は穏和な条件下で作成可能であり、高いイオン伝導性を示すことが分かる。

【0054】2. 非水電解質二次電池の作成

(a) 正極シートの作成

100質量部のアクリロニトリルに、正極活性物質として43質量部の LiCoO_2 と2質量部の薄片状黒鉛を加え、2質量部のアセチレンブラックを加え、更に結着剤として3質量部のポリアクリロニトリルを加え、混練してスラリーを調製した。得られたスラリーを、エクストルージョン式塗布機を用いて厚さ20 μm のアルミニウム箔に塗設し、乾燥した。乾燥後、カレンダープレス機を用いて厚さ95 μm 、幅54mm、長さ49mmのシート状に圧縮成形し、端部にアルミニウム製リード板を溶接して正極シートCA-1を作成した。

【0055】 LiCoO_2 に換えて LiMn_2O_4 を用いたこと以外は正極シートCA-1と同様に、厚さ114 μm 、幅54mm、長さ49mmの正極シートCA-2を作成した。また、 LiCoO_2 に換

えて LiNiO_2 を用いたこと以外は正極シートCA-1と同様に、厚さ75 μm 、幅54mm、長さ49mmの正極シートCA-3を作成した。

【0056】(b) 負極シートの作成

100質量部のN-メチルピロリドンに、負極活性物質として43質量部の $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ を加え、導電剤として2質量部のアセチレンブラックと2質量部のグラファイトを加え、更に結着剤として3質量部のポリアクリロニトリルを加え、混練して負極合剤スラリーを調製した。次に、100質量部のN-メチルピロリドン、45質量部の α -アルミナ、7質量部のグラファイト及び3質量部のポリアクリロニトリルを混合して補助層スラリーを調製した。得られた負極合剤スラリーを下層、補助層スラリーを上層として、エクストルージョン式塗布機を用いて厚さ10 μm の銅箔に塗設し、乾燥した。乾燥後、カレンダープレス機を用いて厚さ46 μm 、幅55mm、長さ50mmのシート状に圧縮成形し、端部にニッケル製リード板を溶接した。これを露点-40°C以下の乾燥空気中で、遠赤外線ヒーターを用い

て熱処理(230℃、1時間)し、その全面に4mm×55mmに裁断した厚さ35μmのリチウム箔(純度99.8%)をシートの長さ方向に対して垂直に10mm間隔で貼り付け、負極シートAN-1を作成した。

【0057】SnSiO₃に換えてSn_{0.8}Al_{0.2}P_{0.8}P_{0.2}Si_{0.6}O_{3.8}を用いたこと以外は負極シートAN-1と同様に、負極シートAN-2を作成した。またSnSiO₃に換えてSnAl_{0.8}P_{0.8}Si_{0.6}O_{3.8}を用いたこと以外は負極シートAN-1と同様に、負極シートAN-3を作成した。

【0058】100質量部のN-メチルピロリドンに、負極活物質として43質量部のメソフェースピッチ系炭素材料(ベトカ社製)を加え、導電剤として2質量部のアセチレンブラックと2質量部のグラファイトを加え、更に結着剤として3質量部のポリアクリロニトリルを加え、混練して負極合剤スラリーを調製した。得られた負極合剤スラリーをエクストルージョン式塗布機を用いて厚さ10μmの銅箔に塗設し、乾燥した。乾燥後、カレンダープレス機を用いて厚さ45μm、幅55mm、長さ50mmのシート状に圧縮成形し、端部にニッケル製リード板を溶接した。これを露点-40℃以下の乾燥空気中で、遠赤外線ヒーターを用いて熱処理(230℃、1時間)して、負極シートAN-4を作成した。

【0059】(c)シート型二次電池の作成
上記のように得られた正極シート、電解質組成物フィルム及び負極シートを用いて、図1に示すようなシート型二次電池を作成した。まず、正極端子11を有する幅54mm×長さ49mmの正極シート1(CA-1)及び負極端子31を有する幅55mm×長さ50mmの負極シート3(AN-1)を、それぞれ露点-40℃以下の乾燥空気中で230℃で30分間脱水乾燥した。次にドライ窒素気下で正極シート1、幅60mm×長さ60mmに裁断した電解質組成物フィルム2(F-1)、及び負極シート3をこの順に積層した。この積層体にポリエチレン(50μm)ーポリエチレンテレフタレート(50μm)のラミネートフィルムからなる外装材を真空下で熱密着して密閉し、実施例1のシート型二次電池を作成した。また、正極シート1、電解質組成物フィルム2及び負極シート3として表2に示すものを用いたこと以外は実施例1のシート型二次電池と同様に、実施例2〜11及び比較例1〜7のシート型二次電池を作成した。

【0060】

【表2】

電池	正極シート	負極シート	電解質組成物フィルム
実施例1	CA-1	AN-1	F-1
実施例2	CA-1	AN-1	F-2
実施例3	CA-1	AN-1	F-3
実施例4	CA-1	AN-1	F-4
実施例5	CA-1	AN-1	F-5
実施例6	CA-1	AN-1	F-11
実施例7	CA-1	AN-2	F-10
実施例8	CA-1	AN-3	F-8
実施例9	CA-1	AN-4	F-9
実施例10	CA-2	AN-1	F-6
実施例11	CA-3	AN-1	F-7
比較例1	CA-1	AN-1	F-12
比較例2	CA-1	AN-2	F-13
比較例3	CA-1	AN-3	F-14
比較例4	CA-1	AN-4	F-15
比較例5	CA-2	AN-1	F-16
比較例6	CA-3	AN-1	F-17
比較例7	CA-1	AN-1	F-17

【0061】3. 評価

(a)電池性能の評価

10個の実施例1のシート型二次電池を上記のように作成し、各電池について0.2C、充電終止電圧4.2V及び放電終止電圧2.6Vの条件で充放電を10回繰り返して10サイクル目における放電容量を求め、その平均を実施例1のシート型二次電池の容量とした。同様に上記実施例2〜11及び比較例1〜7のシート型二次電池の容量をそれぞれ求めた。実施例2〜6並びに比較例1及び7のシート型二次電池の容量を、同じ正極シート及び負極シートを用いた実施例1の電池の容量で割り、相対容量を求めた。また同様に、比較例2の電池の容量は実施例7の電池の容量で、比較例3の電池の容量は実施例8の電池の容量で、比較例4の電池の容量は実施例9の電池の容量で、比較例5の電池の容量は実施例10の電池の容量で、比較例6の電池の容量は実施例11の電池の容量で、それぞれ割って相対容量を求めた。また、各電池について0.5C、充電終止電圧4.2V及び放電終止電圧2.6Vの条件で充放電を繰り返して300サイクル目の放電容量を求め、10サイクル目の放電容量に対する比を計算しサイクル容量を得た。各電池の相対容量及びサイクル容量を表3に示す。

【0062】(b)液漏れの評価

上記のように得た各シート型二次電池の片面の外装材を剥がし、その上に200g/cm²の圧力を印加し、液が染み出してくるかを目視にて評価した。液漏れが見られなかったものを「○」、殆ど見られなかったものを「△」、及び液漏れが見られたものを「×」として評価した結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

電池	放電容量	サイクル寿命	用途
実証例1	1.00	0.85	○
実証例2	0.99	0.85	○
実証例3	0.98	0.84	○
実証例4	0.99	0.85	○
実証例5	0.97	0.85	○
実証例6	0.99	0.85	○
実証例7	1.01	0.84	○
実証例8	1.00	0.85	○
実証例9	1.00	0.84	○
実証例10	1.00	0.84	○
実証例11	1.00	0.84	○
比較例1	0.88	0.79	△
比較例2	0.87	0.78	△
比較例3	0.85	0.78	△
比較例4	0.77	0.78	△
比較例5	0.85	0.75	△
比較例6	0.85	0.75	△
比較例7	1.20	0.65	×

【0064】表3より、本発明のシート型二次電池は容

量及びそのサイクル安定性に優れており、電解質組成物の液漏れを起こさないことが分かった。

【0065】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の電解質組成物は容易に調製でき、電荷輸送能（イオン伝導性）に優れている。またこの電解質組成物を用いた本発明の非水電解質二次電池は高い電池性能を示し、電解質組成物が希薄又は枯渇することがない点で優れている。

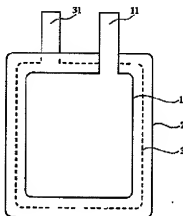
【図面の簡単な説明】

【図1】は本発明の非水電解質二次電池の一実施態様を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1・・・正極シート
- 11・・・正極端子
- 2・・・電解質組成物フィルム
- 3・・・負極シート
- 31・・・負極端子

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CN011 CN011 DDC17 DD087
DE187 DH007 DR007 EN136
ER006 EU026 EU046 EU116
EU206 EU236 EV257 EW176
GQ00
5G301 CA08 CA16 CA19 CA30 CD01
SH029 AJ01 AJ06 AJ14 AJ15 AK03
AL03 AL06 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ12
DJ09 HJ02